

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①1 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.162.025

②1 N° d'enregistrement national :

72.42279

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②2 Date de dépôt 28 novembre 1972, à 16 h 16 mn.
④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 28 du 13-7-1973.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 7/00//C 08 g 33/00.

⑦1 Déposant : Société anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

⑤4 Compositions de traitement et de conditionnement de la chevelure.

⑦2 Invention de : Guy Vanlerberghe et Henri Sebag.

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg
le 29 novembre 1971, n. 64.371 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne des compositions de traitement et de conditionnement de la chevelure.

La présente demande a pour objet des compositions cosmétiques pour les cheveux contenant un polymère cationique filmogène de bas poids moléculaire.

Les cheveux de nombreuses personnes, par suite de l'état général ou des traitements sensibilisants subis périodiquement tels que décolorations, permanentes ou teintures^{sont}, souvent difficiles à démêler et à coiffer surtout en ce qui concerne les chevelures abondantes. Ils sont également, et à des degrés divers, secs, ternes et rêches ou manquent de "vigueur" et de "nervosité". Ils sont de plus très sensibles à l'humidité de l'air, ce qui explique que les mises en plis ne tiennent pas longtemps. On est par conséquent obligé d'augmenter la fréquence des traitements, ce qui accentue les inconvénients précités.

La présente invention permet de limiter ou de corriger ces défauts par application comme conditionneur, sur les cheveux, d'un polymère cationique, filmogène et de bas poids moléculaire pouvant redonner au cheveux toute sa vigueur et son éclat.

Ce polymère peut être utilisé seul ou comme composé principal, dans des lotions, crèmes ou gels coiffants, lotions de mise en plis, renforçateurs de mise en plis, ou encore comme adjuvant dans une composition de shampooing, de mise en plis, de fixateur de permanente ou de composition de teinture, de crème de traitement pour cheveux secs ou gras, de lotion anti-pelliculaire et dans des compositions similaires.

L'application d'un conditionneur ou d'une composition cosmétique, selon la présente invention, a pour effet d'améliorer le démêlage du cheveux humide et de donner au cheveu sec de la brillance, de la douceur, de la docilité à la coiffure. Le cheveu semble plus léger et en même temps plus épais et plus "nerveux".

Le conditionneur selon l'invention, qui remplit les fonctions d'un adoucissant et d'un émollient, laisse, après application dans un shampooing par exemple, une chevelure plus brillante et plus volumineuse, plus aérée, sans apparition d'électricité statique.

Le polymère cationique selon l'invention, présente d'autre part l'avantage de ne pas donner lieu au phénomène de poudrage fréquemment observé avec de nombreux polymères.

Il est de plus à noter que l'introduction d'un tel conditionneur dans les compositions selon l'invention, n'entraîne pas de diminution sensible des propriétés de celles-ci.

Les polymères cationiques utilisables selon l'invention sont caractérisés par le fait que les groupements cationiques font partie des chaînes principales et qu'ils proviennent essentiellement d'amines hétérocycliques bis secondaires et de préférence de la

5 pipérazine.

Les compositions cosmétiques selon l'invention renferment (1) un polymère cationique filmogène de bas poids moléculaire de formule

10



dans laquelle A désigne un radical dérivé d'un hétérocycle comportant deux fonctions amine secondaire et de préférence le radical

15



et Z désigne le symbole B ou B' ; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques ou hétérocycles ; les

20

25

30

atomes d'oxygène, d'azote et de soufre pouvant être présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ou (2) un sel d'ammonium quaternaire d'un polymère de formule (I) ou (3) le produit d'oxydation d'un polymère de formule (I).

Plusieurs des polymères de formule (I) sont des composés nouveaux.

Parmi les polymères préférés appartiennent ceux dans lesquels A a la signification ci-dessus indiquée et B et B' identiques ou

35

différents désignent un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un groupement hydroxyle, ou un groupement alkylène ou hydroxyalkylène ayant jusqu'à 7 atomes de carbone interrompu par un ou plusieurs groupements

40

choisis parmi les groupements amine, alkylamine, alkénylamine,

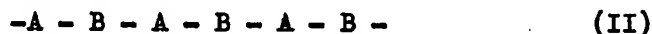
benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, carboxamide, éther, pipérazinyle et/ou le groupement

5



Ces polymères sont le plus généralement rigoureusement alternés, c'est-à-dire du type

10



où A et B ont les significations ci-dessus indiquées.

Ces polymères rigoureusement alternés utilisables dans la présente invention, peuvent être préparés selon des procédés classiques, par polyaddition ou polycondensation (a) de la pipérazine ou de ses dérivés comme par exemple la N,N'-bis-(hydroxyéthyl) pipérazine.

sur (b) des composés bifonctionnels tels que

20

(1) des dihalogénures d'alcoyles ou d'alcoyl-aryles tels que des chlorures ou bromures d'éthylène ou le bis chlorométhyl 1,4-benzène ;

(2) des dérivés dihalogénés plus complexes tels que le bis-(chloracétyl)éthylène diamine ;

25

(3) des bis halohydrines comme la bis chloro-3 hydroxy-2 propyléther, ou toute autre bis chlorhydrine obtenue de façon connue par condensation de l'épichlorhydrine (i) sur une amine primaire éventuellement hydroxylée, (ii) sur une diamine bis secondaire comme la pipérazine, la 4,4'-dipipéridyle, la bis 4,4' (N-méthylaminophényl)-méthane ou la N,N' diméthyléthylène diamine ou propylène diamine, (iii) sur un α, ω dimercaptoalcane, (iv) sur un diol comme l'éthylène glycol ou (v) sur bis phénol comme l'hydroquinone ou le "bis phénol A" ;

30

35

(4) des bis époxydes comme le diglycidyl éther ou la N,N'-bis(époxy-2,3 propyl)pipérazine éventuellement obtenus à partir des bis halohydrines correspondantes ;

(5) des épihalohydrines comme l'épichlorhydrine ou l'épi-bromhydrine ;

40

(6) des dérivés bis insaturés comme la divinyl sulfone, le

bis maléimide dérivé de l'éthylène diamine, ou encore des bis acrylamides comme le méthylène bis acrylamide, la pipérazine bis acrylamide, dérivés de diamines bis primaires ou bis secondaires.

- 5 (7) des acides insaturés comme l'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs esters méthyliques ou éthyliques ;
- (8) des diacides comme les acides succinique, adipique, triméthyl-2,2,4 ou -2,4,4 adipique ou téréphtalique, les chlorures d'acides ou les esters méthyliques ou
- 10 éthyliques correspondants ;
- (9) des diisocyanates comme le toluène diisocyanate ou le triméthyl-2,2,4 ou -2,4,4-hexaméthylène d'isocyanate ; les réactions de polyaddition ou de polycondensation étant effectuées à la pression ambiante et à une
- 15 température comprise entre 0 et 100°C, le rapport molaire (a) : (b) étant de 0,85 : 1 à 1,15 : 1.

Bien entendu, les composés de l'invention peuvent être dans certains cas, avantageusement préparés de la même manière à partir de la N,N'bis (chloro-3, hydroxy-2 propyl) pipérazine ou à partir

20 de la N,N' bis (époxy-2,3 propyl) pipérazine et d'un composé bifonctionnel tel qu'une diamine bis secondaire, un dimercaptan, un diol, un diphénol, un diacide, une amine primaire telle qu'une alkylamine, alkénylamine, arylalkylamine, dont les deux atomes d'hydrogène peuvent être substitués et qui se comporte comme un

25 composé bifonctionnel.

Les polymères cationiques utilisables selon l'invention peuvent également, dans certains cas, être du type



(III)

30

c'est-à-dire être constitués de chaînes polymères dans lesquelles A représentant un motif amine hétérocyclique bis secondaire par exemple le motif pipérazine, est réparti régulièrement, les deux motifs B et B' désignés par Z dans la formule (I) sont répartis

35 de façon statistique.

Ce type de polymères est obtenu quand on condense la pipérazine ou l'un de ses dérivés avec un mélange de deux dérivés bifonctionnels.

Les polycondensats du type (I), (II) ou (III) peuvent ensuite,

40 de façon connue, être oxydés avec de l'eau oxygénée ou avec des

peracides, ou encore peuvent être quaternisés avec des agents de quaternisation connus, comme par exemple le chlorure, bromure, iodure, sulfate, mésylate ou tosylate d'alkyle inférieur et de préférence de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle ou bien peuvent être condensés avec l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'épichlorhydrine ou le glycidol.

Dans le cas de composés dans lesquels les motifs Z ou B et B' ne comportent pas d'azote basique ni de thioéther, seuls les motifs A seront modifiés statistiquement ou quasi totalement par quaternisation ou oxydation. Dans le cas contraire n'importe quel motif pourra être modifié.

Les réactions d'oxydation peuvent être réalisées avec des proportions de réactifs de 0 à 100 % par rapport aux groupements oxydables et les réactions de quaternisation dans des proportions de 0 à 50 %.

Les polymères cationiques utilisables selon l'invention sont encore caractérisés par le fait qu'ils sont tous filmogènes et sont généralement de poids moléculaires relativement bas, c'est-à-dire inférieurs à 15.000.

Ils sont solubles dans l'eau en milieu acide. Nombre d'entre eux sont également solubles tels quels dans l'eau sans addition d'acide ou en milieu hydro-alcoolique.

Ils sont particulièrement efficaces pour les cheveux sensibilisés après des traitements comme les décolorations, les permanentes ou les teintures, mais peuvent aussi être avantageusement utilisés pour les cheveux normaux.

Ils peuvent être introduits dans des proportions de 0,1 à 5 % et de préférence 0,2 à 3 % dans différentes compositions cosmétiques comme des lotions, des crèmes ou des gels coiffants, en tant que constituant principal, ou encore dans des shampooings, compositions de mises en plis, de fixateurs de permanentes, ou de teintures, etc..., en tant qu'adjuvants en présence d'autres composés tels que des tensioactifs anioniques, cationiques non ioniques, amphotères ou zwitterioniques, des oxydants, des synergistes ou stabilisants de mousse, des séquestrants, des surgraisants, des épaississants, des adoucissants, des antiseptiques, des conservateurs, des colorants, des parfums, des germicides ou autres polymères anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques.

Ils sont utilisables dans les différentes compositions dont les pH varient de 3 à 11, soit sous forme de sels d'acides minéraux

ou organiques, soit sous forme de base libre ou encore de quaternaires.

Les compositions cosmétiques pour cheveux selon l'invention peuvent se présenter sous forme de solution aqueuse, hydroalcoolique, de crème, de pâte, de gel, ou de poudre. Elles peuvent également renfermer un propulseur et être conditionnées en bombe aérosol.

Les compositions de shampoings pour cheveux selon l'invention sont caractérisées par le fait qu'elles renferment en plus d'un agent de surface anionique, cationique, non ionique, amphotère, et/ou zwiterrionique, un ou plusieurs composés de formule (I) ainsi qu'éventuellement des synergistes ou stabilisants de mousse, des séquestrants, des surgraissants, des épaississants, une ou plusieurs résines cosmétiques, des adoucissants, des colorants, des parfums, des antiseptiques, des conservateurs et tout autre adjuvant habituellement utilisé dans les compositions cosmétiques.

Les polymères de formule (I) permettent également de préparer des lotions de mise en plis, des renforçateurs de mise en plis, des crèmes de traitement, des conditionneurs pour cheveux, des lotions anti-pelliculaires et d'autres compositions similaires caractérisées par le fait qu'elles renferment un ou plusieurs polymères de formule (I) ayant un poids moléculaire, déterminé par abaissement de la tension de vapeur, compris entre 1000 et 15000, ou le sel d'ammonium quaternaire ou l'oxyde d'amine de ces polymères, éventuellement mélangés à d'autres résines cosmétiques.

Exemples de préparation du polymère

EXEMPLE 1

Polycondensation de la pipérazine et de l'épichlorhydrine.

A une solution de 97 g (0,5 mole) d'hexahydrate de pipérazine dans 125 g d'eau, on ajoute goutte à goutte, en l'espace d'une heure, 46,3 g (0,5 mole) d'épichlorhydrine, tout en agitant et en maintenant la température à 20°C. On continue à agiter encore pendant 1 heure à 20°C, puis on chauffe la masse réactionnelle à 90-95°C pendant 2 heures. On additionne ensuite à cette température, en l'espace d'une heure, 0,5 mole d'hydroxyde de sodium sous forme d'une solution de NaOH à 40 % (50 g). Il apparaît alors un trouble au sein de la solution. On maintient la température encore pendant 15 minutes puis on refroidit sous agitation tout en rajoutant 182 g d'eau pour ramener la concentration à 20 % d'extrait sec dont 14,5 % de matière active et 5,5 % de NaCl.

On obtient ainsi une solution limpide et presque incolore ayant une viscosité de 2,5 poises, mesurée à 25°C.

Par évaporation d'une solution diluée du composé ainsi préparé, on obtient un film rugueux et opaque à cause de la présence
5 du chlorure de sodium, mais dur et non collant.

EXEMPLE 2

Polycondensation de la N,N'-bis-(époxy-2,3 propyl)pipérazine et de la pipérazine.

On prépare un composé semblable à celui de l'exemple 1 mais
10 exempt de chlorure de sodium par polycondensation de pipérazine et de N,N' bis (époxy-2,3 propyl)pipérazine en milieu aqueux et en proportions stoechiométriques. Le N,N'bis (époxy-2,3 propyl) pipérazine peut être préparé de la façon suivante :

A 86 g (1 mole) de pipérazine anhydre dissous dans 540 g
15 d'isopropanol on ajoute, en l'espace de 30 minutes et à la température de 10 - 15°C, 185 g d'épichlorhydrine (2 moles). On maintient cette température sous agitation pendant 7 heures.

La dichlorhydrine dérivée de la pipérazine, ainsi obtenue, est filtrée et séchée. C'est un produit blanc cristallisé ayant un
20 point de fusion de 108 - 110°C.

50,7 g (0,18 mole) de dichlorhydrine ainsi obtenue sont dispersés dans 100 ml de benzène. La suspension est refroidie à 10°C, puis on ajoute par fractions, en l'espace de 30 minutes, 15,5 g (0,37 mole) d'hydroxyde de sodium broyé. On maintient cette
25 température pendant 2 h 1/2. On filtre et rince le précipité de chlorure de sodium avec trois fois 100 ml de benzène.

Après élimination du benzène, sous vide partiel, on recueille 26 g de solide blanc correspondant d'après les analyses fonctionnelles au N,N' bis (époxy-2,3 propyl) pipérazine.

30 25 g (0,125 mole) de produit ainsi préparé sont chauffés au reflux avec 10,8 g (0,125 mole) de pipérazine anhydre dans 60 g d'isopropanol pendant 3 h 1/2. Le polymère cationique est alors partiellement précipité. On élimine le solvant sous vide partiel et on obtient ainsi une poudre presque blanche, soluble dans l'eau,
35 dont le point de fusion est de 190°C et dont le poids moléculaire, mesuré dans le chloroforme par la méthode de l'abaissement de la tension de vapeur est de 2460.

EXEMPLE 3

Quaternisation du produit de polycondensation de la pipérazine et de l'épichlorhydrine.

5 A 200 g de solution obtenue selon l'exemple 1 et contenant 0,4 équivalent d'azote basique, on ajoute 170 g d'alcool absolu puis 25,3 g (0,2 mole) de chlorure de benzyle et on chauffe à 80°C pendant 1 h 1/2. L'éthanol est ensuite éliminé sous vide partiel, tout en rajoutant de l'eau, pour obtenir une solution à 10 % d'extrait sec.

10

EXEMPLE 4

Oxydation du produit de polycondensation de la pipérazine et de l'épichlorhydrine.

15 A 100 g de solution obtenue selon l'exemple 1 et contenant 0,2 équivalent d'azote basique on ajoute à la température de 50°C, 7,2 ml (0,13 mole) d'eau oxygénée à 200 volumes et on maintient la température pendant 10 heures.

La solution de polymère obtenue est toujours parfaitement limpide et donne par évaporation des films comparables à ceux de l'exemple 1.

20

EXEMPLE 5

Polycondensation de la pipérazine, de la benzylamine et de l'épichlorhydrine.

25 A une solution de 97 g (0,5 mole) de pipérazine hexahydratée, dans 384 g d'alcool isopropylique, on ajoute goutte à goutte à 15°C, 92,5 g (1 mole) d'épichlorhydrine. La solution est maintenue sous agitation 2 heures à 15°C, puis on chauffe à 70°C, et on ajoute en l'espace de 15 minutes, 54 g (0,5 mole) de benzylamine. On chauffe au reflux pendant une heure puis on ajoute goutte à goutte 160 g de solution méthanolique de méthylate de sodium (0,98 mole).
30 On maintient le chauffage encore pendant 1 heure.

Après avoir refroidi, on filtre le chlorure de sodium formé, puis on élimine l'isopropanol sous vide partiel. Après séchage sous vide et en présence d'anhydride phosphorique on obtient un solide incolore, dur et cassant ayant un point de ramolissement
35 de 65°C et dont le poids moléculaire mesuré dans l'éthanol absolu est de 1600.

Le composé obtenu est soluble dans l'eau en milieu acide et en milieu hydroalcoolique. Il donne après évaporation de ses solutions hydro-alcooliques de beaux films durs et très brillants.

EXEMPLE 6

Polycondensation de la N,N'bis(époxy-2,3 propyl) pipérazine et de la cétylamine.

- 5 24 g (0,1 mole) de cétylamine et 20 g (0,1 mole) de N,N'bis-(époxy-2,3 propyl)pipérazine préparée selon l'exemple 2, sont chauffés au reflux dans 45 g d'isopropanol pendant 15 heures. La résine obtenue est soluble dans l'eau en milieu acide.

EXEMPLE 7

Quaternisation du produit obtenu à l'exemple 6.

- 10 A 68 g de solution isopropanolique ci-dessus (0,23 équivalent en azote basique), on ajoute goutte à goutte à 30°C, 14,6 g (0,11 mole) de sulfate de diméthyle. On maintient l'agitation pendant 2 heures puis on élimine le solvant sous vide partiel en rajoutant de l'eau pour avoir une solution aqueuse finale à 10 % en poids.
- 15 Le film obtenu par évaporation d'une solution diluée est assez dur et non collant.

EXEMPLE 8

Polycondensation de la N,N' bis (époxy-2,3 propyl) pipérazine et de la dodécylamine.

- 20 On dissout 18,5 g (0,1 mole) de dodécylamine et 20 g (0,1 mole) de N,N'bis (époxy-2,3 propyl) pipérazine, préparée selon l'exemple 2, dans 90 g d'alcool isopropylique. Après 10 heures de chauffage au reflux, on élimine le solvant sous vide partiel. On obtient ainsi une résine molle, incolore et transparente, soluble
- 25 dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique ainsi que dans l'alcool.
- Le poids moléculaire de cette résine, mesuré dans l'éthanol absolu est de 2900.

Par évaporation de solutions diluées, on obtient des films mous et un peu collants.

EXEMPLE 9

Quaternisation du produit de polyaddition de la N,N' bis-(époxy-2,3 propyl) pipérazine et de la dodécylamine.

- 30 A 30 g de résine obtenue selon l'exemple 7 (0,21 équivalent en azote basique) dissous dans 40 g d'isopropanol, on ajoute
- 35 goutte à goutte à 30°C, 13,5 g (0,1 mole) de sulfate de diméthyle et on maintient l'agitation pendant 2 heures à la même température. On élimine ensuite le solvant sous vide partiel tout en rajoutant de l'eau pour obtenir la résine sous forme d'une solution à 10 % en poids dans l'eau.

- 40 Par évaporation des solutions aqueuses diluées on obtient des

films qui sont toujours mous mais qui ne sont plus collants.

EXEMPLE 10

Polycondensation de la pipérazine et de la N,N' bis-(chloracétyl) éthylène diamine.

- 5 A une solution de 10,6 g (0,05 mole) de N,N' bis chlor-acétyl éthylène diamine dans 125 g d'eau, on ajoute 9,7 g (0,05 mole) de pipérazine hexahydratée. Le mélange est chauffé 3 heures à 100°C. Tout en maintenant le chauffage, on neutralise l'acide formé par addition, en plusieurs fractions, de 0,1 mole d'hydroxyde de sodium sous forme d'une solution de NaOH à 40 % (10 g).

10 On obtient ainsi une solution colloïdale ayant de bonnes propriétés filmogènes.

EXEMPLE 11

- 15 Polycondensation de la N,N' bis (époxy-2,3 propyl) pipérazine, de l'oléylamine et de la pipérazine.

- A la solution de 20 g (0,1 mole) de N,N' bis (époxy-2,3 propyl) pipérazine dans 47 g d'isopropanol, on ajoute 10,7 g (0,04 mole) d'oléylamine et 5,16 g (0,04 mole) de pipérazine anhydre. Après 4 heures de reflux, on procède à l'élimination du solvant sous pression réduite. On obtient alors un solide blanc ayant un point de ramolissement de 100°C environ, insoluble dans l'eau neutre, soluble dans l'éthanol et dans l'eau en milieu acide.

20 Les films obtenus par évaporation de solution diluée sont transparents, non collants et peu durs.

25

EXEMPLE 12

Polycondensation de la pipérazine et du diglycidyl éther.

- A 6,63 g (0,077 mole) de pipérazine anhydre dans 11 g d'isopropanol on ajoute en l'espace de 15 minutes à 30°C, 10 g (0,077 mole) de diglycidyl éther. On chauffe le mélange au reflux pendant 4 h 1/2. On élimine ensuite le solvant, sous pression réduite, tout en ajoutant de l'eau pour obtenir une solution colloïdale à 5 % de matière active.

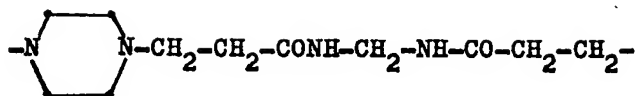
Les films obtenus par évaporation de solutions diluées sont opalescents, durs et non collants.

35

Le diglycidyl éther est préparé par réaction à 15 - 20°C d'une quantité stoechiométrique d'hydroxyde de sodium sur le bis (chloro-3 hydroxy-2 propyl) éther. Le diglycidyl éther est isolé par distillation sous pression réduite. Point d'ébullition 80 - 85°C/0,05 mm Hg.

EXEMPLE 13

5



10

Préparation du produit de polycondensation de la pipérazine et du méthylène bis acrylamide :

A 15,4 g (0,1 mole) de méthylène bis acrylamide empaté avec 18,6 g d'eau, on ajoute sous agitation entre 0 et 5°C et sous atmosphère d'azote 86 g d'une solution aqueuse de pipérazine à 10% (0,1 mole). Le mélange est ensuite abandonné 30 heures à 25°C.

15

Le polymère est précipité en coulant la solution aqueuse dans un grand excès d'acétone.

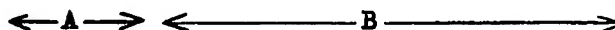
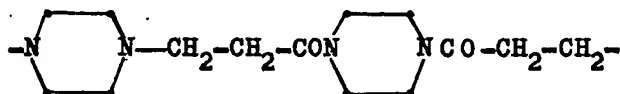
On obtient alors un solide blanc de point de ramollissement de 205°C environ et de point de fusion de 260°C.

20

Par évaporation d'une solution aqueuse diluée on obtient des films très durs, transparents et non collants.

EXEMPLE 14

25



30

Préparation du produit de polycondensation de la pipérazine et du pipérazine bis acrylamide :

A une solution de 19,4 g (0,1 mole) de pipérazine bis acrylamide dans 35 g d'eau, on ajoute sous agitation entre 0 et 5°C et sous atmosphère d'azote, 86 g d'une solution aqueuse de pipérazine à 10 % (0,1 mole). Le mélange est ensuite abandonné 30 heures à 25°C.

35

Le polymère est précipité en coulant la solution aqueuse dans un grand excès d'acétone.

On obtient un solide blanc de point de ramollissement de 205°C et de point de fusion supérieur à 260°C.

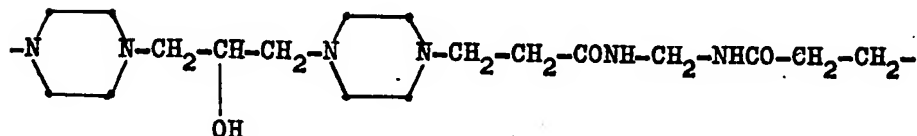
40

Par évaporation de la solution aqueuse diluée on obtient des films très durs, transparents et non collants.

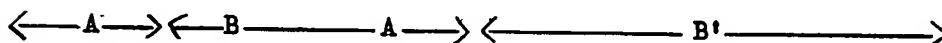
EXEMPLE 15

Préparation du produit de polycondensation de la bis
pipérazine-1,3 propanol-2 et du méthylène bis acrylamide :

5



10

Méthode 1 :

A 15,4 g (0,1 mole) de méthylène bis acrylamide empaté avec
23,1 g d'eau on ajoute sous agitation entre 0 et 5°C et sous
15 atmosphère d'azote 152,5 g d'une solution aqueuse titrée contenant
22,8 g (0,1 mole) de bis pipérazine-1,3 propanol-2. Le mélange
est ensuite abandonné 30 heures à 25°C.

Le polymère est précipité comme dans l'exemple précédent.

On obtient un solide blanc de point de ramollissement de
20 176°C et de point de fusion 200-210°C.

Par évaporation de la solution aqueuse diluée, on obtient
des films très durs, transparents et non collants.

La bis pipérazine-1,3 propanol-2 peut être préparée de la
façon suivante :

25 A 688 g (8 moles) de pipérazine anhydre solubilisée dans
1500 g d'isopropanol, on ajoute 92,5 g (1 mole) d'épichlorhydrine en
1 heure à 20°C. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé 1 h 30
à 80°C puis toujours à la même température, on ajoute en 1/2 heure
250 g d'une solution de méthanol contenant 54 g (1 mole) de
30 méthylate de sodium. Après refroidissement, on filtre la solution
pour éliminer le chlorure de sodium. Après concentration de la
solution sous vide partiel, celle-ci abandonne la plus grande
partie de la pipérazine en excès. Le composé est isolé par dis-
tillation. Point d'ébullition : 147 - 152°C/0,07 mm Hg.

35 C'est un solide blanc, point de fusion : 78°C.

Méthode 2 :

A une solution de 116,4 g (0,6 mole) d'hexahydrate de
pipérazine dans 353 g d'eau, on ajoute par petites fractions 46,2g
(0,3 mole) de méthylène bis acrylamide solide, sous agitation, entre
40 0 et 5°C et sous atmosphère d'azote. Le mélange est abandonné 24

heures à 25°C. On ajoute alors goutte à goutte 27,75 g (0,3 mole) d'épichlorhydrine en 1 heure en maintenant la température du mélange à 20°C.

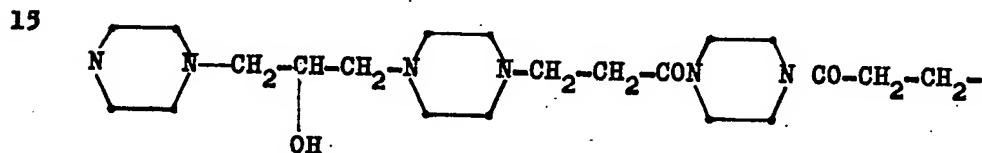
L'agitation est maintenue encore pendant 1 heure à 20°C puis on ajoute en 1 heure à cette température 30 g (0,3 mole) de solution de NaOH à 40 %.

Après une nouvelle heure d'agitation à 20°C, on chauffe le mélange réactionnel 1 heure à 60°C.

On obtient ainsi une solution de polymère à 20 % présentant une très légère opalescence et presque incolore.

Par évaporation de la solution aqueuse diluée, on obtient un film très dur, transparent et non collant.

EXEMPLE 16



Préparation du produit de polycondensation de la bis pipérazine-1,3 propanol-2 et du pipérazine bis acrylamide :

A une solution de 19,4 g d'eau on ajoute sous agitation entre 25 0 et 5°C et sous atmosphère d'azote 152,5 g d'une solution aqueuse titrée contenant 22,8 g (0,1 mole) de bis pipérazine-1,3 propanol-2.

Le mélange est ensuite abandonné 30 heures à 25°C.

Le polymère est précipité comme dans l'exemple précédent.

On obtient un solide blanc de point de fusion environ 30 205 - 210°C.

Par évaporation de la solution aqueuse diluée on obtient un film dur, transparent et non collant.

EXEMPLES D'APPLICATION

EXEMPLE 17

35 Lotion de mise en plis pour cheveux très secs

Composé préparé selon l'exemple 1

Para hydroxy benzoate de propyle

Colorant Rose Néolanc B A, C.I. 18810

Parfum

40 Eau q.s.p

1 g

0,4 g

0,005g

0,2 g

100 g

EXEMPLE 18Renforteur de mise en plis pour cheveux abîmés

	Composé préparé selon l'exemple 1	1 g
5	Copolymère polyvinyl pyrrolidone/acétate de vinyle 60/40	0,5 g
	Bromure de triméthyl cétyl ammonium	0,2 g
	Parfum	0,1 g
	Para-hydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
	Eau q.s.p	100 g

EXEMPLE 19Renforteur de mise en plis pour cheveux normaux

	Composé préparé selon l'exemple 1	1 g
	Copolymère acétate de vinyle/acide crotonique (PM = 20000)	1 g
15	Bromure de triméthyl cétyl ammonium	0,1 g
	Colorant Violet de méthyle, CI 42535	0,002 g
	Parfum	0,1 g
	Alcool éthylique q.s.p 50°	
	Eau q.s.p	100 g

EXEMPLE 20Shampooing anionique

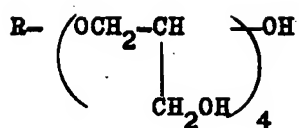
	Composé préparé selon l'exemple 1	1 g
	R-(OCH ₂ -CH ₂) ₂ -OSO ₃ Na	10 g
	R = alcoyle C ₁₂ -C ₁₄ dans des proportions 70/30	
25	Diéthanolamide d'acides gras du coprah	3 g
	Eau q.s.p	100 g
	pH = 7	

EXEMPLE 21Shampooing anionique

30	Composé préparé selon l'exemple 1	0,75g
	Alcoyl sulfate de triéthanolamine	15 g
	Alcoyl = C ₁₂ -C ₁₄ 70/30	
	Monoéthanolamide d'acides gras de coprah	4 g
	N-lauryl sarcosinate de sodium	3 g
35	Lanoline acétylée	3 g
	Eau q.s.p	100 g
	pH = 7,5	

EXEMPLE 22Shampooing non ionique

40	Composé préparé selon l'exemple 1	2,5 g
----	-----------------------------------	-------



15 g

5 R = alkyl $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

Lanoline anhydre alcoylée

1,5 g

commercialisée sous la marque déposée

"Lantrol AVS" par MALSTROM CHEMICAL CORPORATION,
New-Jersey (U.S.A)

10 Hydroxypropyl méthyl cellulose

0,3 g

Acide citrique q.s.p pH 6

Eau q.s.p

100 g

EXEMPLE 23Shampooing cationique

15 Composé préparé selon l'exemple 8

1,5 g

Bromure de dodécyle, tétradécyle et hexadécyle
triméthylammonium commercialisé sous le nom
déposé de "Cetavlon"

5 g

Alcool laurique polyoxyéthyléné avec 12 moles

12 g

20 d'oxyde d'éthylène

Diéthanolamide laurique

5 g

Ethyl cellulose

0,25g

Acide lactique q.s.p pH 4

Eau q.s.p

100 g

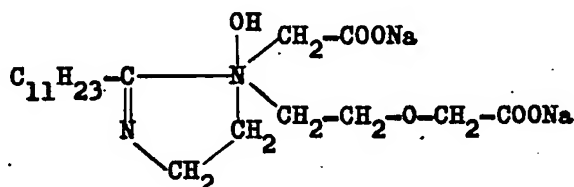
25

EXEMPLE 24Shampooing amphotère

Composé préparé selon l'exemple 1

1,2 g

30



20 g

commercialisé sous le nom de Miranol "C2M" par

35 Miranol Chemical Corporation, Irvington
(New Jersey) U.S.A

Oxyde de diméthyl alcoylamine préparé à partir des
acides gras du coprah

5 g

Diéthanolamide laurique

2,5 g

40 Alcool laurique oxyéthyléné avec 12 moles d'oxyde
d'éthylène

8 g

Acide lactique q.s.p pH 6

Eau q.s.p

100 g

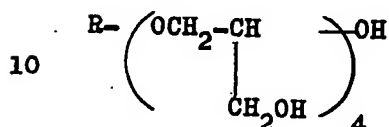
EXEMPLE 25Shampooing amphotère

5 Composé préparé selon l'exemple 1

1 g

Sel de sodium de la NN(diéthylamino propyl) N^2 -
dodécyl asparagine

5 g

R = alcoyle en $C_{12}H_{25}$

15 g

Acide lactique q.s.p pH 5

15 Eau q.s.p

100 g

EXEMPLE 26Shampooing anionique

Composé préparé selon l'exemple 9

1 g

Alcoyl sulfate de sodium (alcoyle = $C_{12}-C_{14}$)

10 g

20 N-lauryl sarcosinate de sodium

3 g

Monoéthanolamide laurique

4 g

Distéarate de glycol

3 g

Eau q.s.p

100 g

pH 7,5

EXEMPLE 2725 Shampooing anionique

Composé préparé selon l'exemple 9

0,5 g

R - $O(\text{CH}_2 \text{ CH}_2)_2 \text{OSO}_3 \text{Na}$

10 g

R = $C_{14} H_{29}$ 30 Sel de sodium de NN(diéthylamino propyl)- N^2 -
dodécyl asparagine

3 g

Diéthanolamide d'acides gras de coprah

3 g

Hydroxypropyl cellulose

0,2 g

Eau q.s.p

100 g

35 pH = 6,5

EXEMPLE 28Crème de traitement pour cheveux secs

Composé préparé selon l'exemple 1 q.s.p

3 g

Alcool cétylique

2 g

40 Alcool stéarylique

2 g

	Alcool cétyl-stéarylique oxyéthyléné avec 15 moles d'oxyde d'éthylène	4 g
	Hydroxyéthylcellulose	2 g
	Colorant	0,1 g
5	Parfum	0,2 g
	Eau q.s.p	100 g

L'application de cette crème est suivie d'un rinçage des cheveux.

EXEMPLE 29

10	<u>Conditionneur pour cheveux secs</u>	
	Composé préparé selon l'exemple 1, q.s.p	0,5 g
	Copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle 70/30 (PM 40 000)	0,5 g
	Parfum	0,15 g
15	Colorant	0,05 g
	Eau q.s.p	100 g

Ce conditionneur est à utiliser après shampooing et avant mise en plis, sans rinçage intermédiaire.

EXEMPLE 30

20	<u>Lotion antipelliculaire à usage quotidien</u>	
	Composé préparé selon l'exemple 1 q.s.p	0,5 g
	Bromure de lauryl isoquinolinium	1,3 g
	Acide lactique q.s.p pH = 5 - 5,3	
	Alcool éthylique	55 cm ³
25	Panthoténate de menthol	0,1 g
	Parfum	0,3 g
	Colorant	0,1 g
	Eau q.s.p	100 g

EXEMPLE 31

Shampooing anionique

30	Alcoyl sulfate d'ammonium (alcoyl dérivé du coprah)	3 g
	Alcoyl éther sulfate de sodium (alcoyl dérivé du coprah + 2 moles d'oxyde d'éthylène)	7 g
35	Composé obtenu selon l'exemple 4	1 g
	Diéthanolamide laurique	3 g
	Mélange de mono et diglycérides d'acides gras commercialisé sous la marque "ARLACEL 186" par Atlas	0,5 g
	Acide lactique q.s.p pH 7,5	
40	Eau q.s.p	100 g
	On obtient une formule limpide.	

EXEMPLE 32Shampooing anionique

	Alcoyl-éther sulfate de sodium	10 g
	(radical alcoyl dérivé des acides gras	
5	du coprah + 2 moles oxyde d'éthylène)	
	Diéthanolamide de coprah	3 g
	Composé selon l'exemple 13	0,8 g
	Monolauryl sulfosuccinate de sodium	2 g
	Acide lactique q.s.p pH 7,5	
10	Eau q.s.p	100 g

Les cheveux ainsi traités par la formule ci-dessus présentent un bon démélage et du volume. Les cheveux sont brillants, nerveux.

EXEMPLE 33

Dans la composition de l'exemple 32 on remplace le composé
15 préparé selon l'exemple 13 par le composé préparé selon l'exemple 14.

EXEMPLE 34Shampooing anionique

	Lauryl sulfate de triéthanolamine	10 g
	Diéthanolamide laurique	2 g
20	Composé selon l'exemple 3	1 g
	Hydroxy-propyl méthyl cellulose	0,1 g
	Acide lactique q.s.p pH 7,2	
	Eau q.s.p	100 g

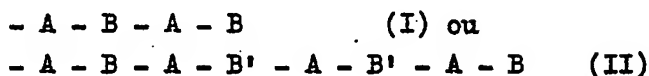
Cette solution donne des cheveux nerveux et brillants.

25 Il est à noter que dans les exemples d'application n° 17-22, 24, 25, 28-30 le polymère préparé selon l'exemple 1 peut être remplacé soit par le polymère préparé selon l'exemple 15 soit par le polymère préparé selon l'exemple 16 étant entendu que le remplacement se fait à teneur égale en matière active.

30 Dans tous les exemples d'application ci-dessus, le poids des polymères est exprimé en matière active.

TABLÉAU

Le tableau ci-après résume les composés préparés dans les exemples 1 à 16 et répondant à la formule :



<u>Exemple</u> <u>N°</u>	<u>Réaction</u>	<u>Formule des motifs A, B et B'</u>
1	Condensation piperazine + épichlorhydrine	$\begin{array}{c} \text{---N---} \text{N---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\leftarrow A \rightarrow \leftarrow B \rightarrow$
2	Condensation N,N' bis-(2,3- epoxypropyl)pi- perazine + piperazine	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \text{N---} \text{N---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \text{N---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$ $\leftarrow B \rightarrow \leftarrow A \rightarrow \leftarrow B \rightarrow \leftarrow A \rightarrow$
5	Condensation piperazine + benzylamine + épichlorhydrine	$\begin{array}{c} \text{---N---} \text{N---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \text{N---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ $\leftarrow A \rightarrow \leftarrow B \rightarrow$
6	Condensation N,N'bis-(2,3- epoxypropyl) piperazine + cetylamine	$\begin{array}{c} \text{---N---} \text{N---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \text{N---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{R} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$ $\leftarrow A \rightarrow \leftarrow B \rightarrow$ <p style="text-align: center;">R = cétyle</p>
8	Condensation N,N'bis-(2,3- epoxypropyl) piperazine + dodecylamine	<p>même que ci-dessus sauf que R = dodécyle</p>

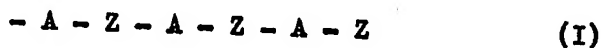
<u>Exemple</u> <u>N°</u>	<u>Réaction</u>	<u>Formule des motifs A, B et B'</u>
10	Condensation piperazine + N,N'bis (chlor- acetyl)ethylene diamine	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \text{---} \text{CH}_2\text{--CO--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH--CO--CH}_2\text{--} \\ \leftarrow \text{A} \rightarrow \quad \leftarrow \text{B} \rightarrow \end{array}$
11	Condensation N,N' bis(2,3- epoxypropyl) piperazine + oleyamine + piperazine	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \text{---} \text{CH}_2\text{--}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{--CH}_2\text{--}\underset{\text{R}}{\text{N}}\text{--CH}_2\text{--}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{--CH}_2\text{--}\text{N--} \\ \leftarrow \text{A} \rightarrow \quad \leftarrow \text{B} \rightarrow \quad \leftarrow \text{A} \rightarrow \\ \text{--CH}_2\text{--}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{--CH}_2\text{--}\text{N--} \text{---} \text{N--} \text{---} \text{CH}_2\text{--}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{--CH}_2\text{--}\text{N--} \\ \leftarrow \text{B}' \rightarrow \quad \leftarrow \text{A} \rightarrow \end{array}$ <p style="text-align: center;">R = oleyle</p>
12	Condensation piperazine + diglycidyl ether	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \text{---} \text{CH}_2\text{--}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{--CH}_2\text{--} \\ \leftarrow \text{A} \rightarrow \quad \leftarrow \text{B} \rightarrow \end{array}$
13	Condensation piperazine + methylene bis- acrylamide	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \text{---} \text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CONH--CH}_2\text{--NHCO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--} \\ \leftarrow \text{A} \rightarrow \quad \leftarrow \text{B} \rightarrow \end{array}$
14	Condensation piperazine + piperazine bis- acrylamide	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \text{---} \text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}\text{N--} \text{---} \text{N--} \text{---} \overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--CH}_2\text{--CH}_2\text{--} \\ \leftarrow \text{A} \rightarrow \quad \leftarrow \text{B} \rightarrow \end{array}$
15	Condensation 1,3-bis pipe- razine-2-pro- panol + methyl- ene bisacryl- amide	$\begin{array}{c} \text{--N--} \text{---} \text{N--} \text{---} \text{CH}_2\text{--CHOH--CH}_2\text{--}\text{N--} \text{---} \text{N--} \text{---} \\ \leftarrow \text{A} \rightarrow \quad \leftarrow \text{B} \rightarrow \quad \leftarrow \text{A} \rightarrow \\ \text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CONH--CH}_2\text{--NHCO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--} \\ \leftarrow \text{B}' \rightarrow \end{array}$

<u>Exemple</u> <u>N°</u>	<u>Réaction</u>	<u>Formule des motifs A, B et B'</u>
16	Condensation 1,3-bis pipe- razine-2-pro- panol + pipe- razine bis acrylamide	$ \begin{array}{c} \text{---N---} \text{---N---} \text{CH}_2\text{---CHOH---CH}_2\text{---N---} \text{---N---} \\ \leftarrow \text{A} \rightarrow \quad \leftarrow \text{B} \rightarrow \quad \leftarrow \text{A} \rightarrow \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C---N---} \text{---N---} \text{C---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \leftarrow \text{B}' \rightarrow \end{array} $

- REVENDICATIONS -

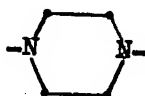
1.- Composition cosmétique pour cheveux, caractérisée par le fait qu'elle renferme (1) un polymère cationique filmogène de bas poids moléculaire de formule

5



dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amines et de préférence le radical

10



- 15 et Z désigne le symbole B ou B' ; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycles ;
- 20 les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane,
- 25 ou (2) un sel d'ammonium quaternaire d'un polymère de formule (I) ou (3) le produit d'oxydation d'un polymère de formule (I).

- 2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que B et B' identiques ou différents désignent un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un groupement hydroxyle, ou un groupement alkylène ou hydroxy-
- 30 alkylène ayant jusqu'à 7 atomes de carbone interrompu par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, carboxamide, éther, pipérazinyle et/ou le groupement
- 35



3.- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de solution aqueuse, hydroalcoolique, de crème, de pâte, de gel ou de poudre.

4.- Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 3 et 11.

5.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle renferme également un propulseur et est conditionnée en aérosol.

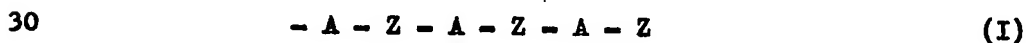
6.- Composition de shampooing pour cheveux selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient également un agent de surface anionique, cationique, non ionique, amphotère et/ou zwitterionique.

7.- Lotion pour cheveux selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la formule d'une solution aqueuse ou hydroalcoolique et renferme également un ou plusieurs adjuvants cosmétiques.

8.- Renforteur de mise en plis selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il se présente sous la forme d'une solution aqueuse ou hydroalcoolique et renferme également une ou plusieurs résines cosmétiques.

9.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées par le fait qu'elles contiennent également des épaississants, opacifiants, séquestrants, surgraissants, adoucissants, germicides, conservateurs, gommes, parfum, colorants, d'autres résines cosmétiques ainsi que tous autres adjuvants habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.

10.- Polymère cationique filmogène de bas poids moléculaire de formule



dans laquelle A désigne le radical

35



et Z désigne le symbole B ou B' ; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la

40

chaine principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycles ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous
 5 forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkenylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

11.- Polymère selon la revendication 10, caractérisé par le fait que B et B' identiques ou différents désignent un radical
 10 alkylène à chaine droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaine principale, non substitué ou substitué par un groupement hydroxyle, ou un groupement alkylène ou hydroxy-alkylène ayant jusqu'à 7 atomes de carbone interrompu par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements amine, alkyl-
 15 amine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, carboxamide, éther, pipérazinyle et/ou le groupement



20

12.- Polymère selon les revendications 10 et 11, caractérisé par le fait que son poids moléculaire, déterminé par abaissement de la tension de vapeur, est compris entre 1000 et 15000.

25 13.- Sels d'ammonium quaternaire des polymères selon la revendication 11, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par action d'un chlorure, bromure, iodure, sulfate, mésylate ou tosylate d'alcoyle inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone et de préférence 1 ou 2 atomes de carbone ou par l'action d'un halogénure
 30 de benzyle.

14.- Produits d'oxydation des polymères selon la revendication 11, caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par action de l'eau oxygénée ou d'un peracide.

35 15.- Polymère selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par quaternisation du produit de polycondensation de la pipérazine et de l'épichlorhydrine.

16.- Polymère selon la revendication 15, caractérisé par le fait qu'on utilise comme agent quaternisant le chlorure de benzyle.

40 17.- Polymère selon la revendication 14, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par oxydation par l'eau oxygénée ou par un

peracide du produit de polycondensation de la pipérazine et de l'épichlorhydrine.

5 18.- Polymère selon les revendications 10 et 11, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par la polycondensation de la pipérazine et de la N,N' bis (chloracétyl)éthylène diamine, ainsi que les sels d'ammonium quaternaire et les produits d'oxydation par l'eau ou par un peracide de ces polymères.

10 19.- Polymère selon les revendications 10 et 11, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par la polycondensation de bis pipérazine-1,3 propanol-2 et du méthylène bis-acrylamide, ainsi que les sels d'ammonium quaternaire et les produits d'oxydation par l'eau oxygénée ou par un peracide de ces polymères.